(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6237564号
(P6237564)

(45)発行日　平成29年11月29日(2017.11.29)　(24)登録日　平成29年11月10日(2017.11.10)

(51)Int.Cl.　F I
C07F 7/18 (2006.01)　C07F 7/18 CSPJ
C07B 61/00 (2006.01)　C07F 7/18 S
C07F 7/18 M
C07B 61/00 300

請求項の数 6　(全 18 頁)

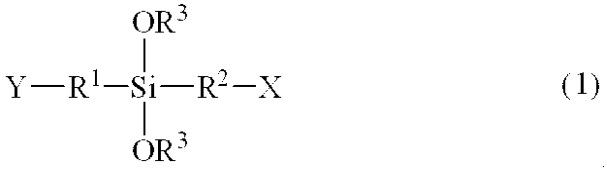
(21)出願番号　特願2014-208035 (P2014-208035)
(22)出願日　平成26年10月9日 (2014.10.9)
(65)公開番号　特開2016-79094 (P2016-79094A)
(43)公開日　平成28年5月16日 (2016.5.16)
審査請求日　平成28年10月25日 (2016.10.25)

(73)特許権者　000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目６番１号
(74)代理人　100079304
弁理士　小島　隆司
(74)代理人　100114513
弁理士　重松　沙織
(74)代理人　100120721
弁理士　小林　克成
(74)代理人　100124590
弁理士　石川　武史
(74)代理人　100157831
弁理士　正木　克彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】オルガノオキシ化合物及びその製造方法

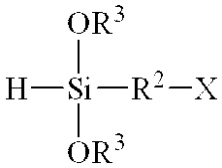
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）
【化１】



(1)

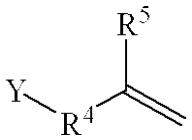
（式中、R^1はヘテロ原子を含んでいても良い炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状のアルキレン基又はアラルキレン基であり、R^2は炭素数３～１０の直鎖状の２価炭化水素基であり、R^3は炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状の１価炭化水素基であり、Ｙは付加重合性基、開環重合性基、シリル基により活性水素が保護されているアミノ基から選ばれる反応性基、Ｘはハロゲン原子であり、
前記付加重合性基が、アクリル基、メタクリル基、アクリルオキシ基、又はメタクリルオキシ基であり、
前記開環重合性基が、エポキシ基又はオキセタニル基であり、
前記シリル基により活性水素が保護されているアミノ基が、Ｎ－トリアルキルシリルアミノ基、又はＮ，Ｎ－ビストリアルキルシリルアミノ基である。）
で表されるオルガノオキシシラン化合物。

【請求項２】
前記Ｒ[1]が、炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である請求項１記載のオルガノオキシシラン化合物。
【請求項３】
前記Ｙ－Ｒ[1]－で表される基が、３－アクリルオキシプロピル基、３－メタクリルオキシプロピル基、３－グリシドキシプロピル基、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル基、３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル基、又は３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル基である請求項１記載のオルガノオキシシラン化合物。
【請求項４】
前記Ｒ[2]が、トリメチレン基、テトラメチレン基、又はヘキサメチレン基である請求項１～３のいずれか１項記載のオルガノオキシシラン化合物。
【請求項５】
下記一般式（２）
【化２】



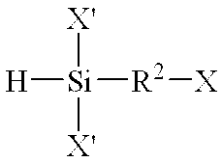
(2)

（式中、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＸは上記と同じ。）
で表されるジオルガノオキシシラン化合物と、下記一般式（３）
【化３】



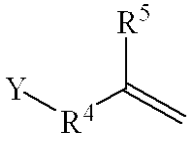
(3)

（式中、Ｒ[4]はヘテロ原子を含んでいても良い炭素数１～１８の直鎖状又は分岐状のアルキレン基又はアラルキレン基であり、Ｒ[5]は炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状の１価炭化水素基又は水素原子であり、Ｒ[4]及びＲ[5]の炭素数は合わせて１８以下である。Ｙは上記と同じ。）
で表される反応性基を有するオレフィン化合物とを、触媒存在下に反応させることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項記載のオルガノオキシシラン化合物の製造方法。
【請求項６】
下記一般式（４）
【化４】



(4)

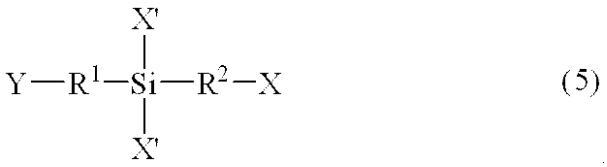
（式中、Ｒ[2]は上記と同じ。Ｘ、Ｘ’はハロゲン原子であり、互いに同一でも異なっていても良い。）
で表されるシラン化合物と、下記一般式（３）
【化５】



(3)

（式中、Ｒ[4]はヘテロ原子を含んでいても良い炭素数１～１８の直鎖状又は分岐状のアル

キレン基又はアラルキレン基であり、R^5は炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状の１価炭化水素基又は水素原子であり、R^4及びR^5の炭素数は合わせて１８以下である。Ｙは上記と同じ。）
で表される反応性基を有するオレフィン化合物とを、触媒存在下に反応させて、下記一般式（５）
【化６】



(5)

（式中、R^1、R^2、Ｙは上記に同じで、Ｘ、Ｘ’はハロゲン原子であり、互いに同一でも異なっていても良い。）
で表される化合物を製造し、この化合物を下記一般式（６）
R^3OH （６）
（式中、R^3は上記と同じ。）
で表されるアルコールと反応させることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項記載のオルガノオキシシラン化合物の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、各種シラン化合物の合成中間体、樹脂変性剤原料、塗料添加剤、接着剤、シランカップリング剤、コーティング剤、表面処理剤原料として有用な新規なオルガノオキシシラン化合物及びその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
シランカップリング剤は、各種有機樹脂等の有機質材料と反応可能な反応性基と、ガラス、シリカ、金属酸化物や金属等の無機材料と反応可能なアルコキシ基を同一分子内に有するシラン化合物である。また、反応性基がアクリル基やメタクリル基等の付加重合性基、エポキシ基、オキセタニル基等開環重合性基である場合は、アルコキシシリル基を含有しないアクリル基やメタクリル基、エポキシ基、オキセタニル基、スチリル基等の重合性を有する化合物と共重合することにより、重合物中に加水分解により縮合して架橋させることにより樹脂を硬化させることが可能なアルコキシシリル基を導入することができるため、塗料や接着剤等の原料として用いられていた（特許文献１：特開２００９－２９８８８２号公報）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２００９－２９８８８２号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
しかし、上記特許文献１では、メタクリル基等の重合性基を有するアルコキシシラン化合物を、ビニル重合性不飽和結合含有化合物等と共に共重合して得られる共重合体をコーティング剤として使用しているが、密着性を向上させるために、アミノ基含有シラン化合物を別に添加する必要があった。
【０００５】
本発明は上記事情に鑑みなされたもので、ハロアルキル基等のハロゲン原子置換炭化水素基と、付加重合性基、開環重合性基、シリル基により活性水素が保護されていても良いアミノ基から選ばれる反応性基と、更にアルコキシ基等のオルガノオキシ基とを有し、良

好な密着性を与えるオルガノオキシ化合物及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、下記一般式（１）で示される特定構造のハロアルキル基と反応性基を有するアルコキシシラン化合物が、樹脂変性剤、塗料添加剤、接着剤、シランカップリング剤、コーティング剤、表面処理剤原料として使用した場合に、密着性を向上できることを知見し、本発明を完成するに至った。

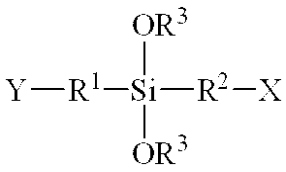
【０００７】

従って、本発明は、以下のハロアルキル基等のハロゲン原子置換炭化水素基と反応性基を有する基を有するオルガノオキシシラン化合物及びその製造方法を提供する。

〔１〕

下記一般式（１）

【化１】



(1)

（式中、R^1はヘテロ原子を含んでいても良い炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状のアルキレン基又はアラルキレン基であり、R^2は炭素数３～１０の直鎖状の２価炭化水素基であり、R^3は炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状の１価炭化水素基であり、Ｙは付加重合性基、開環重合性基、シリル基により活性水素が保護されているアミノ基から選ばれる反応性基、Ｘはハロゲン原子であり、

前記付加重合性基が、アクリル基、メタクリル基、アクリルオキシ基、又はメタクリルオキシ基であり、

前記開環重合性基が、エポキシ基又はオキセタニル基であり、

前記シリル基により活性水素が保護されているアミノ基が、Ｎ－トリアルキルシリルアミノ基、又はＮ，Ｎ－ビストリアルキルシリルアミノ基である。）

で表されるオルガノオキシシラン化合物。

〔２〕

前記R^1が、炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である〔１〕記載のオルガノオキシシラン化合物。

〔３〕

前記Ｙ－R^1－で表される基が、３－アクリルオキシプロピル基、３－メタクリルオキシプロピル基、３－グリシドキシプロピル基、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル基、３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル基、又は３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル基である〔１〕記載のオルガノオキシシラン化合物。

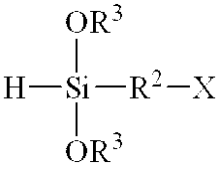
〔４〕

前記R^2が、トリメチレン基、テトラメチレン基、又はヘキサメチレン基である請求項〔１〕～〔３〕のいずれか記載のオルガノオキシシラン化合物。

〔５〕

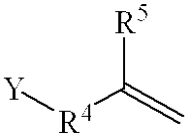
下記一般式（２）

【化２】



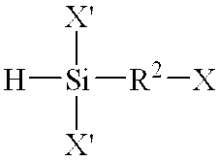
(2)

（式中、R^2、R^3及びＸは上記と同じ。）
で表されるジオルガノオキシシラン化合物と、下記一般式（３）
【化３】



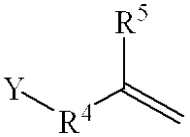
(3)

（式中、R^4はヘテロ原子を含んでいても良い炭素数１～１８の直鎖状又は分岐状のアルキレン基又はアラルキレン基であり、R^5は炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状の１価炭化水素基又は水素原子であり、R^4及びR^5の炭素数は合わせて１８以下である。Ｙは上記と同じ。）
で表される反応性基を有するオレフィン化合物とを、触媒存在下に反応させることを特徴とする〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のオルガノオキシシラン化合物の製造方法。
〔６〕
下記一般式（４）
【化４】



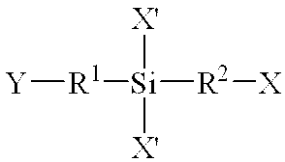
(4)

（式中、R^2は上記と同じ。Ｘ、Ｘ’はハロゲン原子であり、互いに同一でも異なっていても良い。）
で表されるシラン化合物と、下記一般式（３）
【化５】



(3)

（式中、R^4はヘテロ原子を含んでいても良い炭素数１～１８の直鎖状又は分岐状のアルキレン基又はアラルキレン基であり、R^5は炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状の１価炭化水素基又は水素原子であり、R^4及びR^5の炭素数は合わせて１８以下である。Ｙは上記と同じ。）
で表される反応性基を有するオレフィン化合物とを、触媒存在下に反応させて、下記一般式（５）
【化６】



(5)

（式中、R^1、R^2、Ｙは上記に同じで、Ｘ、Ｘ’はハロゲン原子であり、互いに同一でも異なっていても良い。）
で表される化合物を製造し、この化合物を下記一般式（６）

R^3OH （６）

（式中、R^3は上記と同じ。）
で表されるアルコールと反応させることを特徴とする〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のオルガノオキシシラン化合物の製造方法。
【発明の効果】
【０００８】

本発明により提供されるハロアルキル基等のハロゲン原子置換炭化水素基と反応性基を有するアルコキシシラン化合物は、樹脂変性剤、塗料添加剤、接着剤、シランカップリング剤、コーティング剤、表面処理剤等の原料及び合成中間体として有用である。

【図面の簡単な説明】

【０００９】

【図１】実施例１で得られた（３－クロロプロピル）（３－グリシドキシプロピル）ジメトキシシランの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

【図２】実施例１で得られた（３－クロロプロピル）（３－グリシドキシプロピル）ジメトキシシランのＩＲスペクトルである。

【図３】実施例２で得られた（３－クロロプロピル）［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジメトキシシランの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

【図４】実施例２で得られた（３－クロロプロピル）［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジメトキシシランのＩＲスペクトルである。

【図５】実施例３で得られた（３－クロロプロピル）｛３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジメトキシシランの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

【図６】実施例３で得られた（３－クロロプロピル）｛３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジメトキシシランのＩＲスペクトルである。

【図７】実施例４で得られた（３－クロロプロピル）（３－アクリルオキシプロピル）ジメトキシシランの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

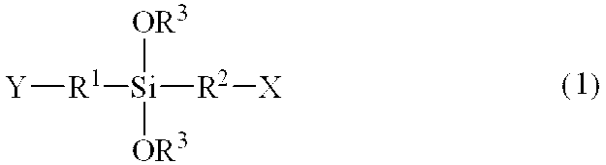
【図８】実施例４で得られた（３－クロロプロピル）（３－アクリルオキシプロピル）ジメトキシシランのＩＲスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

本発明のアルコキシシラン化合物は、下記一般式（１）で表される化合物である。

【化７】



(1)

【００１１】

ここで、R^{1}は、ヘテロ原子を含んでいても良い炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０、更に好ましくは炭素数１～６の直鎖状又は分岐状のアルキレン基又はアラルキレン基である。ヘテロ原子としては、酸素、窒素、硫黄等が例示される。R^{1}の具体例としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、イソブチレン基等のアルキレン基、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基等の酸素原子含有基、アミノアルキレン基、ポリアミノアルキレン基等のアミノ原子含有基、チオアルキレン基等の硫黄原子含有基等が挙げられる。原料の入手性から、アルキレン基、オキシアルキレン基が好ましい。

【００１２】

R^{2}は、炭素数１～１０、好ましくは炭素数１～８、更に好ましくは炭素数１～６の直鎖状又は分岐状の２価炭化水素基であり、直鎖状又は分岐状のアルキレン基、アラルキレン基等が挙げられる。具体的には、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、イソブチレン基等が例示される。

【００１３】

R^{3}は、炭素数１～１０、好ましくは炭素数１～８、更に好ましくは炭素数１～６の１価炭化水素基であり、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、オクタデシル基等の直鎖状の炭化水素基、イソプロピル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、２－エチル

ヘキシル基等の分岐状の炭化水素基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状のアルキル基、ビニル基、プロペニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基等が例示される。

【００１４】

Ｘはハロゲン原子であり、具体的には、塩素、臭素、ヨウ素等が例示され、入手のしやすさの点で塩素が好ましい。

【００１５】

Ｙは反応性基であり、アクリル基、メタクリル基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基等の付加重合性基、エポキシ基、オキセタニル基等の開環重合性基、アミノ基、Ｎ－トリアルキルシリルアミノ基、Ｎ，Ｎ－ビストリアルキルシリルアミノ基等のシリル基により活性水素が保護されていても良いアミノ基が挙げられる。中でも高い反応性を有する点で、付加重合性基及び開環重合性基が好ましい。

【００１６】

また、Ｙ－Ｒ^{1}－で表される基としては、例えば、３－アクリルオキシプロピル基、３－メタクリルオキシプロピル基、３－グリシドキシプロピル基、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル基、３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル基、３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル基、３－アミノプロピル基等が例示される。

【００１７】

上記一般式（１）で示されるハロアルキル基等のハロゲン置換炭化水素基と反応性基を有するアルコキシシラン化合物の具体例としては、例えば、

（３－クロロプロピル）（３－アクリルオキシプロピル）ジメトキシシラン、
（３－クロロプロピル）（３－アクリルオキシプロピル）ジエトキシシラン、
（３－クロロプロピル）（３－メタクリルオキシプロピル）ジメトキシシラン、
（３－クロロプロピル）（３－メタクリルオキシプロピル）ジエトキシシラン、
（３－クロロプロピル）（３－グリシドキシプロピル）ジメトキシシラン、
（３－クロロプロピル）（３－グリシドキシプロピル）ジエトキシシラン、
（３－クロロプロピル）［２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル］ジメトキシシラン、
（３－クロロプロピル）［２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル］ジエトキシシラン、
（３－クロロプロピル）［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジメトキシシラン、
（３－クロロプロピル）［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジエトキシシラン、
（３－クロロプロピル）｛３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジメトキシシラン、
（３－クロロプロピル）｛３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジエトキシシラン、
（３－クロロプロピル）（３－アミノプロピル）ジメトキシシラン、
（３－クロロプロピル）（３－アミノプロピル）ジエトキシシラン、
クロロメチル（３－アクリルオキシプロピル）ジメトキシシラン、
クロロメチル（３－アクリルオキシプロピル）ジエトキシシラン、
クロロメチル（３－メタクリルオキシプロピル）ジメトキシシラン、
クロロメチル（３－メタクリルオキシプロピル）ジエトキシシラン、
クロロメチル（３－グリシドキシプロピル）ジメトキシシラン、
クロロメチル（３－グリシドキシプロピル）ジエトキシシラン、
クロロメチル［２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル］ジメトキシシラン、
クロロメチル［２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル］ジエトキシシラン、
クロロメチル［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジメトキシシ

ラン、
クロロメチル［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジエトキシシラン、
クロロメチル｛３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジメトキシシラン、
クロロメチル｛３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジエトキシシラン、
クロロメチル（３－アミノプロピル）ジメトキシシラン、
クロロメチル（３－アミノプロピル）ジエトキシシラン、
（２－クロロエチル）（３－アクリルオキシプロピル）ジメトキシシラン、
（２－クロロエチル）（３－アクリルオキシプロピル）ジエトキシシラン、
（２－クロロエチル）（３－メタクリルオキシプロピル）ジメトキシシラン、
（２－クロロエチル）（３－メタクリルオキシプロピル）ジエトキシシラン、
（２－クロロエチル）（３－グリシドキシプロピル）ジメトキシシラン、
（２－クロロエチル）（３－グリシドキシプロピル）ジエトキシシラン、
（２－クロロエチル）［２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル］ジメトキシシラン、
（２－クロロエチル）［２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル］ジエトキシシラン、
（２－クロロエチル）［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジメトキシシラン、
（２－クロロエチル）［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジエトキシシラン、
（２－クロロエチル）｛３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジメトキシシラン、
（２－クロロエチル）｛３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジエトキシシラン、
（２－クロロエチル）（３－アミノプロピル）ジメトキシシラン、
（２－クロロエチル）（３－アミノプロピル）ジエトキシシラン
等が挙げられる。

【００１８】

また、本発明における上記一般式（１）で示されるオルガノオキシシラン化合物の製造方法は、例えば、下記一般式（２）

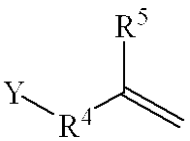
【化８】



(2)

（式中、R^2は炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状の２価炭化水素基であり、R^3は炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状の１価炭化水素基であり、Ｘはハロゲン原子である。）
で表されるジオルガノオキシシラン化合物と、下記一般式（３）

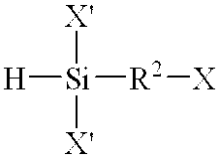
【化９】



(3)

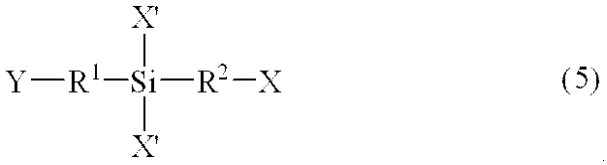
（式中、Ｙは反応性基を有する基であり、R^4はヘテロ原子を含んでもよい炭素数１～１８の直鎖状又は分岐状のアルキレン又はアラルキレン基であり、R^5は炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状の１価炭化水素基又は水素原子であり、R^4及びR^5の炭素数は合わせて

１８以下である。）
で表される反応性基を有するオレフィン化合物を反応させて製造する方法が挙げられる。
【００１９】
ここで、上記一般式（２）中のＲ[2]及びＲ[3]は、上記と同じ置換基が例示される。
【００２０】
また、上記一般式（２）で表されるジオルガノオキシシラン化合物としては、具体的には、３－クロロプロピルジメトキシシラン、３－クロロプロピルジエトキシシラン、２－クロロエチルジメトキシシラン、２－クロロエチルジエトキシシラン、クロロメチルジメトキシシラン、クロロメチルジエトキシシラン、４－クロロブチルジメトキシシラン、４－クロロブチルジエトキシシラン、３－ブロモプロピルジメトキシシラン、３－ブロモプロピルジエトキシシラン、２－ブロモプロピルジメトキシシラン、２－ブロモプロピルジエトキシシラン、ブロモメチルジメトキシシラン、ブロモメチルジエトキシシラン、４－ブロモブチルジメトキシシラン、４－ブロモブチルジエトキシシラン、３－ヨードプロピルジメトキシシラン、３－ヨードプロピルジエトキシシラン、２－ヨードプロピルジメトキシシラン、２－ヨードプロピルジエトキシシラン、ヨードメチルジメトキシシラン、ヨードメチルジエトキシシラン、４－ヨードブチルジメトキシシラン、４－ヨードブチルジエトキシシラン等が例示される。
【００２１】
ここで、上記一般式（３）中、Ｒ[4]はヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数１～１８、好ましくは１～８の直鎖状又は分岐状のアルキレン基又はアラルキレン基である。ヘテロ原子としては、酸素、窒素、硫黄等が例示される。具体的には、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、イソブチレン基等のアルキレン基、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基等の酸素原子含有基、アミノアルキレン基、ポリアミノアルキレン基等のアミノ原子含有基等が挙げられる。
【００２２】
また、Ｒ[5]は炭素数１～１０、好ましくは１～６の直鎖状又は分岐状の１価炭化水素基又は水素原子であり、Ｒ[4]及びＲ[5]の炭素数は合わせて１８以下、好ましくは１０以下である。直鎖状又は分岐状の１価炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、オクタデシル基等の直鎖状の炭化水素基、イソプロピル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、２－エチルヘキシル基等の分岐状の炭化水素基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状のアルキル基、ビニル基、プロペニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基等が例示される。
【００２３】
Ｙは上記と同様、反応性基を有する基である。
【００２４】
また、上記一般式（３）で表される反応性基を有するオレフィン化合物としては、具体的には、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、１，２－エポキシ－４－ビニルシクロヘキサン、３－エチル－３－アリロキシメチルオキセタン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アリルアミン、アルルアミン等が挙げられる。
【００２５】
更に、本発明における上記一般式（１）で示されるオルガノキシシラン化合物の別な製造方法としては、下記一般式（４）
【化１０】



(4)

（式中、R^2は炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状の２価炭化水素基であり、Ｘ、Ｘ’はハロゲン原子であり、互いに同一でも異なっていても良い。）
で表されるシラン化合物と、上記一般式（３）で表されるオレフィン化合物とを、触媒存在下に反応して、下記一般式（５）
【化１１】



(5)

（式中、R^1はヘテロ原子を含んでいても良い炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状のアルキレン基又はアラルキレン基であり、R^2は炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状の２価炭化水素基であり、Ｙは反応性基を有する基、Ｘ、Ｘ’はハロゲン原子であり、互いに同一でも異なっていても良い。）
で表される化合物を製造し、この化合物を下記一般式（６）

R^3OH （６）

で表されるアルコールと反応させて製造する方法が挙げられる。

【００２６】

ここで、上記一般式（４）中のR^2は、上記と同じ置換基等が例示される。

【００２７】

Ｘ及びＸ’は、ハロゲン原子であり、上記Ｘと同様のものが挙げられる。

【００２８】

上記一般式（４）で表されるシラン化合物としては、具体的には、３－クロロプロピルジクロロシラン、３－クロロプロピルジブロモシラン、３－クロロプロピルジヨードシラン、２－クロロエチルジクロロシラン、２－クロロエチルジブロモシラン、２－クロロエチルジヨードシラン、クロロメチルジクロロシラン、クロロメチルジブロモシラン、クロロメチルジヨードシラン、４－クロロブチルジクロロシラン、４－クロロブチルジブロモシラン、４－クロロブチルジヨードシラン、３－ブロモプロピルジクロロシラン、３－ブロモプロピルジブロモシラン、３－ブロモプロピルジヨードシラン、２－ブロモプロピルジクロロシラン、２－ブロモプロピルジブロモシラン、２－ブロモプロピルジヨードシラン、ブロモメチルジクロロシラン、ブロモメチルジブロモシラン、ブロモメチルジヨードシラン、４－ブロモブチルジクロロシラン、４－ブロモブチルジブロモシラン、４－ブロモブチルジヨードシラン、３－ヨードプロピルジブロモシラン、３－ヨードプロピルジヨードシラン、２－ヨードエチルジクロロシラン、２－ヨードエチルジブロモシラン、２－ヨードエチルジヨードシラン、ヨードメチルジクロロシラン、ヨードメチルジブロモシラン、ヨードメチルジヨードシラン、４－ヨードブチルジクロロシラン、４－ヨードブチルジブロモシラン、４－ヨードブチルジヨードシラン等が挙げられる。

【００２９】

上記一般式（５）中のR^1，R^2、Ｘ、Ｘ’は、上記と同じ置換基が挙げられる。

【００３０】

上記一般式（５）で表される化合物の具体例としては、
（３－クロロプロピル）（３－アクリルオキシプロピル）ジクロロシラン、
（３－クロロプロピル）（３－アクリルオキシプロピル）ジブロモシラン、
（３－クロロプロピル）（３－アクリルオキシプロピル）ジヨードシラン、
（３－クロロプロピル）（３－メタクリルオキシプロピル）ジクロロシラン、
（３－クロロプロピル）（３－メタクリルオキシプロピル）ジブロモシラン、
（３－クロロプロピル）（３－メタクリルオキシプロピル）ジヨードシラン、
（３－クロロプロピル）（３－グリシドキシプロピル）ジクロロシラン、
（３－クロロプロピル）（３－グリシドキシプロピル）ジブロモシラン、
（３－クロロプロピル）（３－グリシドキシプロピル）ジヨードシラン、

（３－クロロプロピル）［２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル］ジクロロシラン、
（３－クロロプロピル）［２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル］ジブロモシラン、
（３－クロロプロピル）［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジクロロシラン、
（３－クロロプロピル）［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジブロモシラン、
（３－クロロプロピル）［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジヨードシラン、
（３－クロロプロピル）｛３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジクロロシラン、
（３－クロロプロピル）｛３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジブロモシラン、
クロロメチル（３－アクリルオキシプロピル）ジクロロシラン、
クロロメチル（３－アクリルオキシプロピル）ジブロモシラン、
クロロメチル（３－アクリルオキシプロピル）ジヨードシラン、
クロロメチル（３－メタクリルオキシプロピル）ジクロロシラン、
クロロメチル（３－メタクリルオキシプロピル）ジブロモシラン、
クロロメチル（３－メタクリルオキシプロピル）ジヨードシラン、
クロロメチル（３－グリシドキシプロピル）ジクロロシラン、
クロロメチル（３－グリシドキシプロピル）ジブロモシラン、
クロロメチル（３－グリシドキシプロピル）ジヨードシラン、
クロロメチル［２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル］ジクロロシラン、
クロロメチル［２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル］ジブロモシラン、
クロロメチル［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジクロロシラン、
クロロメチル［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジブロモシラン、
クロロメチル［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジヨードシラン、
クロロメチル｛３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジクロロシラン、
クロロメチル｛３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジブロモシラン、
（２－クロロエチル）（３－アクリルオキシプロピル）ジクロロシラン、
（２－クロロエチル）（３－アクリルオキシプロピル）ジブロモシラン、
（２－クロロエチル）（３－アクリルオキシプロピル）ジヨードシラン、
（２－クロロエチル）（３－メタクリルオキシプロピル）ジクロロシラン、
（２－クロロエチル）（３－メタクリルオキシプロピル）ジブロモシラン、
（２－クロロエチル）（３－メタクリルオキシプロピル）ジヨードシラン、
（２－クロロエチル）（３－グリシドキシプロピル）ジクロロシラン、
（２－クロロエチル）（３－グリシドキシプロピル）ジブロモシラン、
（２－クロロエチル）（３－グリシドキシプロピル）ジヨードシラン、
（２－クロロエチル）［２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル］ジクロロシラン、
（２－クロロエチル）［２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル］ジブロモシラン、
（２－クロロエチル）［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジクロロシラン、

（２－クロロエチル）［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジブロモシラン、
（２－クロロエチル）［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジヨードシラン、
（２－クロロエチル）｛３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジクロロシラン、
（２－クロロエチル）｛３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジブロモシラン
等が挙げられる。

【００３１】

上記一般式（６）中のR^3としては、上記と同じ置換基が例示される。

【００３２】

上記一般式（６）で表される化合物の具体例としては、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール等が挙げられる。

【００３３】

上記一般式（２）で表されるジオルガノオキシシラン化合物と上記一般式（３）で示される反応性基を有するオレフィン化合物との反応及び上記一般式（４）で表されるシラン化合物と上記一般式（３）で示される反応性基を有するオレフィン化合物の反応（以下、「付加反応」という。）のシラン化合物とオレフィン化合物の配合比は特に限定されないが、反応性、生産性の点から、一般式（３）で示される反応性基を有するオレフィン化合物１モルに対して、式（２）のジオルガノオキシシラン化合物又は式（４）のシラン化合物を好ましくは０．５～３．０モル、更に好ましくは０．７～２．０モル、特に好ましくは０．８～１．５モルである。

【００３４】

本発明の付加反応に用いる触媒としては、白金含有触媒を用いることが好ましく、白金化合物含有触媒としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金－１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン錯体のトルエン又はキシレン溶液、テトラキストリフェニルホスフィン白金、ジクロロビストリフェニルホスフィン白金、ジクロロビスアセトニトリル白金、ジクロロビスベンゾニトリル白金、ジクロロシクロオクタジエン白金、ビス（アセチルアセトナト）白金、白金－炭素、白金－アルミナ、白金－シリカ等の担持触媒等が例示される。選択性の点から、好ましくは、塩化白金酸のアルコール溶液、白金－１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン錯体のトルエン又はキシレン溶液が挙げられる。

【００３５】

本発明の付加反応に用いる触媒の使用量は特に限定されないが、反応性、生産性の点から、一般式（３）で示される反応性基を有するオレフィン化合物に対して好ましくは０．０００００１～０．０１モル、更に好ましくは０．０００００５～０．００５モル、特に好ましくは０．００００１～０．００１モルである。白金含有触媒の使用量が０．０００００１モル未満だと触媒の効果が十分に発現しない可能性があり、０．０１モルを超えると触媒量に見合うだけの反応促進効果が見られない可能性がある。

【００３６】

本発明の付加反応は無溶媒でも進行するが、溶媒を用いることも出来る。用いられる溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、アセトニトリル等の非プロトン性極性溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素系溶媒等が挙げられる。また、これらの溶媒は単独で使用してもよく、あるいは２種以上を混合して使用してもよい。

【００３７】

本発明の付加反応の反応温度は特に限定されないが、常圧又は加圧下で０～２００℃、好ましくは１０～１２０℃である。なお、反応時間は、通常１～１００時間、好ましくは１～２０時間である。また、反応雰囲気としては、特に限定されないが、安全上、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスが好ましい。

【００３８】

上記一般式（６）で表されるアルコールの使用量は、ハロゲン原子１モルに対して好ましくは０．８～２．０モル、更に好ましくは１．０～１．３モルである。

【００３９】

アルコールとの反応は、副生する塩化水素を系外に除去しながら行うか又は塩基存在下に反応を行い、副生する塩化水素と反応させて除去することもできる。塩化水素を系外に除去しながら反応させる場合には、塩化水素が除去される前に未反応のアルコールが反応して水と塩化アルキルが副生し、水とクロロシラン又はアルコキシシランが反応してシロキサンを副生し、収率が低下する場合があるため、塩基を用いて反応を行うことが好ましい。

【００４０】

用いられる塩基としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ピリジン等が挙げられる。塩基の使用量は、Ｘ’で表されるハロゲン原子１モルに対して好ましくは０．８～２．０モル、更に好ましくは１．０～１．３モルである。反応温度は特に限定されないが、常圧又は加圧下で０～１５０℃、好ましくは１０～１００℃である。

【００４１】

また、塩基を用いる場合は、対応する塩酸塩が副生するため、溶媒を用いて行うことが好ましい。用いられる溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンメシチレン等の炭化水素系溶媒を用いることが好ましい。

【００４２】

反応時間は、通常０．５～１００時間、好ましくは１～２０時間である。また、反応雰囲気としては、特に限定されないが、安全上、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスが好ましい。また、溶媒と、塩基を含有する混合液中に、アルコールを添加して反応を行うことが好ましい。

【００４３】

本発明の製造方法により得られるハロアルキル基と反応性基を有するアルコキシシラン化合物は、蒸留や、カラムクロマトグラフィーにより精製することができる。精製せずにそのまま用いることもできる。触媒等の微量不純物を取り除き、高純度にするためには、蒸留により精製することが好ましい。

【００４４】

本発明において、例えば、アクリル基やメタクリル基、エポキシ基、オキセタニル基等の重合性基と、ハロアルキル基を有するオルガノオキシシラン化合物を、重合性を有する化合物と共重合を行った後の化合物は、分子内に反応性のハロアルキル基を有している。

【００４５】

ハロアルキル基は、アミノ化合物や金属アルコキシド、チオール金属塩、カルボン酸金属塩等と反応させることにより、窒素や硫黄原子含有基等の各種官能基を導入することができる。従って、ハロアルキル基と重合性基を有するアルコキシシラン化合物をアクリル基やメタクリル基、エポキシ基、オキセタニル基等の重合性を有する化合物と共重合したり、加水分解縮合を行った後又は共重合や加水分解縮合前に、ハロアルキル基部分に窒素や硫黄原子含有基等の各種官能基を導入することにより、塗料や接着剤、コーティング剤として用いた場合に、密着性等の性能を向上させることができる。

【００４６】

また、アミノ基を有するアルコキシシラン化合物は、アミノ基の反応性を利用して、アクリル基やメタクリル基、オキセタニル基等の重合性基を導入することが可能であり、上

記重合性基とハロアルキル基を有するアルコキシシラン化合物と同様に使用可能である。この場合も、重合性の反応性基以外の反応性基を有していれば、重合性基以外の官能基を導入することが可能であり、密着性の向上等の特性向上が期待される。

【実施例】

【００４７】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【００４８】

［実施例１］

（３－クロロプロピル）（３－グリシドキシプロピル）ジメトキシシランの製造

１００ｍＬの４つ口ガラスフラスコに還流冷却器、温度計及び撹拌機を取り付け、内部を窒素置換した。このフラスコに、アリルグリシジルエーテル１４．３ｇ（０．１２５ｍｏｌ）と白金－１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン錯体の３質量％キシレン溶液４８．８ｍｇ（７．５×１０$^{-6}$ｍｏｌ）を仕込んだ。内温を６０～７０℃に温調しながら３－クロロプロピルジメトキシシラン１６．９ｇ（０．１ｍｏｌ）を３時間掛けて滴下した後、そのままの温度で１時間熟成した。

得られた反応液を減圧蒸留して（３－クロロプロピル）（３－グリシドキシプロピル）ジメトキシシランを１２３℃／０．２ｋＰａの留分として２３．７ｇ（０．８３８ｍｏｌ）得た。収率は、８３．８％（３－クロロプロピルジメトキシシラン基準）であった。

得られた留分の質量スペクトル、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル、ＩＲスペクトルを測定した。

質量スペクトル

ｍ／ｚ　２８２，２５１，２３５，２０７，１９３，１６７，１２５

^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（重クロロホルム）

図１にスペクトルチャートを示す。

ＩＲスペクトル

図２にチャートを示す。

以上の結果より、得られた化合物は（３－クロロプロピル）（３－グリシドキシプロピル）ジメトキシシランであることが確認された。

【００４９】

［実施例２］

（３－クロロプロピル）［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジメトキシシランの製造

１００ｍＬの４つ口ガラスフラスコに還流冷却器、温度計及び撹拌機を取り付け、内部を窒素置換した。このフラスコに、３－エチル－３－アリロキシメチルオキセタン２８．５ｇ（０．１７ｍｏｌ）と白金－１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン錯体の３質量％キシレン溶液４８．８ｍｇ（７．５×１０$^{-6}$ｍｏｌ）を仕込んだ。内温を５５～７０℃に温調しながら３－クロロプロピルジメトキシシラン２５．３ｇ（０．１５ｍｏｌ）を３時間掛けて滴下した後、そのままの温度で２時間熟成した。

得られた反応液を減圧蒸留して（３－クロロプロピル）［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジメトキシシランを１４５℃／０．２ｋＰａの留分として３７．１ｇ（０．１１４ｍｏｌ）得た。収率は、７６．１％（３－クロロプロピルジメトキシシラン基準）であった。

得られた留分の質量スペクトル、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル、ＩＲスペクトルを測定した。

質量スペクトル

ｍ／ｚ　３２４，２９３，２３３，１９３，１６７，１２５

^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（重クロロホルム）

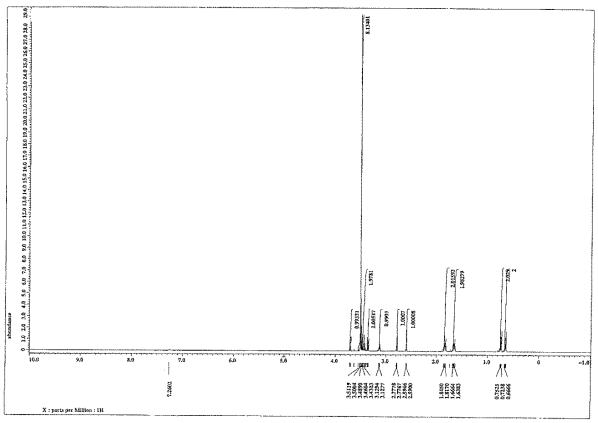
図３にスペクトルチャートを示す。

ＩＲスペクトル

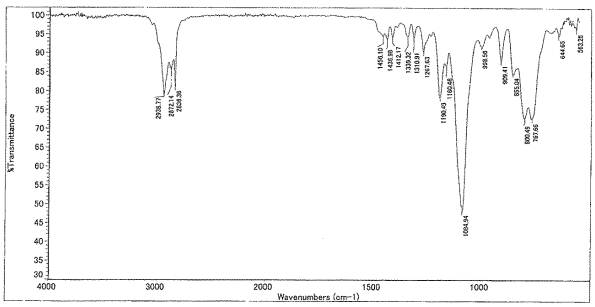
図４にチャートを示す。
以上の結果より、得られた化合物は（３－クロロプロピル）［３－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）プロピル］ジメトキシシランであることが確認された。
【００５０】
［実施例３］
（３－クロロプロピル）｛３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジメトキシシランの製造
１００ｍＬの４つ口ガラスフラスコに還流冷却器、温度計及び撹拌機を取り付け、内部を窒素置換した。このフラスコに、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アリルアミン４０．３ｇ（０．２ｍｏｌ）と白金－１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン錯体の３質量％キシレン溶液０．３９ｇ（６．０×１０$^{-5}$ｍｏｌ）を仕込んだ。内温を６０～８０℃に温調しながら３－クロロプロピルジメトキシシラン３３．７ｇ（０．２ｍｏｌ）を６時間掛けて滴下した後、そのままの温度で４時間熟成した。
得られた反応液を減圧蒸留して（３－クロロプロピル）｛３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジメトキシシランを１２９℃／０．２ｋＰａの留分として５０．４ｇ（０．１３６ｍｏｌ）得た。収率は、６８．１％（３－クロロプロピルジメトキシシラン基準）であった。
得られた留分の質量スペクトル、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル、ＩＲスペクトルを測定した。
質量スペクトル
ｍ／ｚ　３６９，３１０，２３４，２０８，１７４，１２５，７３
^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（重クロロホルム）
図５にスペクトルチャートを示す。
ＩＲスペクトル
図６にチャートを示す。
以上の結果より、得られた化合物は（３－クロロプロピル）｛３－［Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジメトキシシランであることが確認された。
【００５１】
［実施例４］
（３－クロロプロピル）（３－アクリルオキシプロピル）ジメトキシシランの製造
３００ｍＬの４つ口ガラスフラスコに還流冷却器、温度計及び撹拌機を取り付け、内部を窒素置換した。このフラスコに、アリルメタクリレート３７．８ｇ（０．３ｍｏｌ）と白金－１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン錯体の３質量％キシレン溶液０．３９ｇ（６．０×１０$^{-5}$ｍｏｌ）を仕込んだ。内温を６０～７０℃に温調しながら３－クロロプロピルジクロロシラン５３．３ｇ（０．３ｍｏｌ）を４時間掛けて滴下した後、そのままの温度で２時間熟成した。得られた反応液に、トルエン９０ｍＬとトリエチルアミン６６．８ｇ（０．６６ｍｏｌ）を添加した。内温を５０～６０℃に温調しながらメタノール３９．１ｇ（０．７２ｍｏｌ）を１時間で滴下し、そのままの温度で１時間熟成した。生成したトリエチルアミン塩酸塩をろ過により除去した後、得られた反応液を減圧蒸留して（３－クロロプロピル）（３－アクリルオキシプロピル）ジメトキシシランを１３５℃／０．２ｋＰａの留分として６５．４ｇ（０．２２２ｍｏｌ）得た。収率は、７３．９％であった。
得られた留分の質量スペクトル、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル、ＩＲスペクトルを測定した。
質量スペクトル
ｍ／ｚ　２９３，２１７，１７５，１２５，９５，６９
^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（重クロロホルム）
図７にスペクトルチャートを示す。
ＩＲスペクトル
図８にチャートを示す。

以上の結果より、得られた化合物は（３－クロロプロピル）（３－アクリルオキシプロピル）ジメトキシシランであることが確認された。

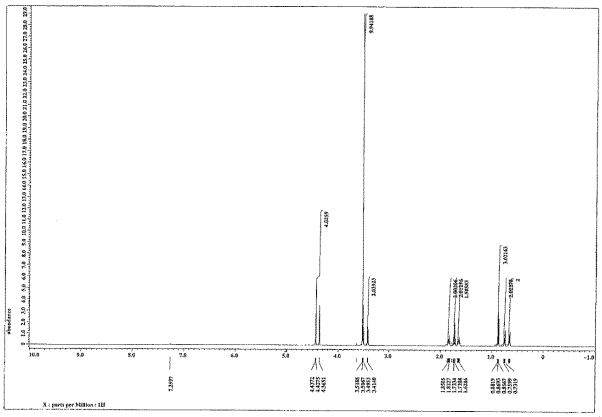
【図１】



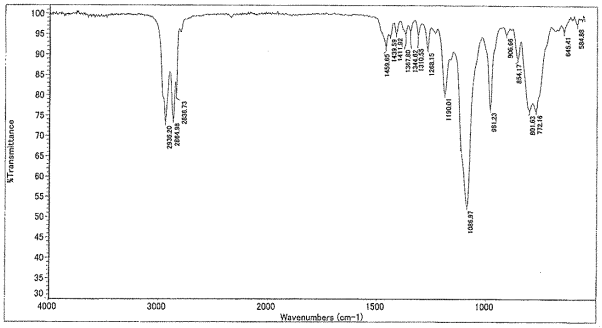
【図２】



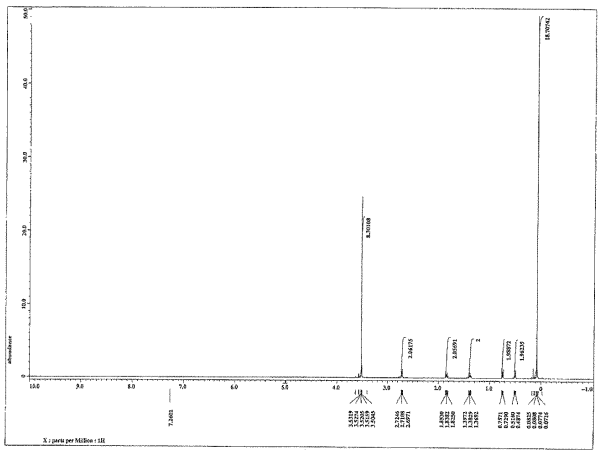
【図３】



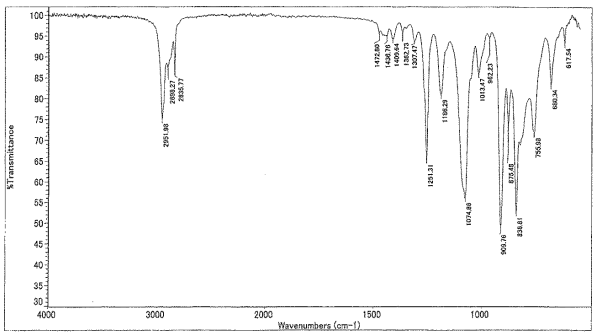
【図４】



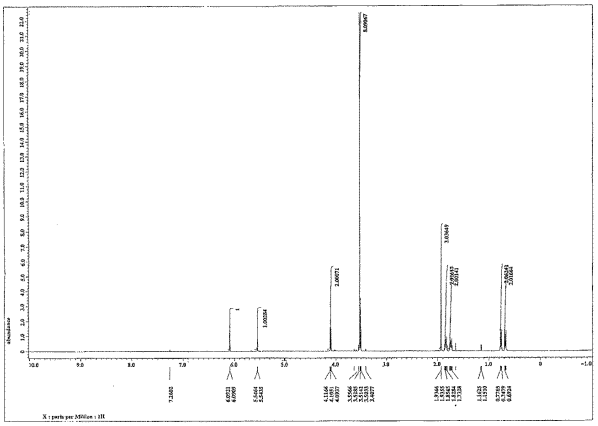
【図５】



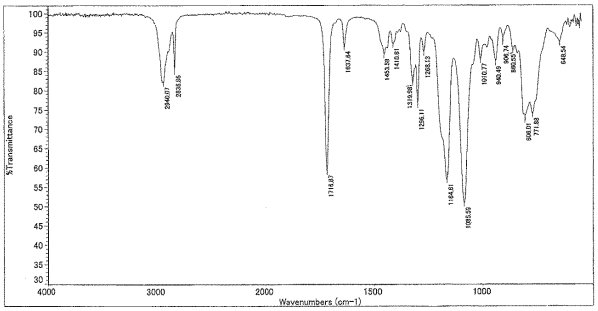
【図６】


%Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
4000
3000
2000
1500
1000

【図７】



【図８】


%Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
4000
3000
2000
1500
1000

フロントページの続き

(72)発明者　久保田　泰文
新潟県上越市頸城区西福島２８番地１　信越化学工業株式会社　合成技術研究所内
(72)発明者　久保田　透
新潟県上越市頸城区西福島２８番地１　信越化学工業株式会社　合成技術研究所内

審査官　高橋　直子

(56)参考文献　米国特許第０５４２０３２３（ＵＳ，Ａ）
特表２０１１－５０２１２４（ＪＰ，Ａ）
中国特許第１０１１６１６５７（ＣＮ，Ｂ）
特公昭５６－０４９８８１（ＪＰ，Ｂ１）
国際公開第２０１１／１６２００４（WO，Ａ１）
国際公開第２０１２／０２０５６０（WO，Ａ１）
特開２０００－２４７９８１（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１６９５９１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１０／０７６８９１（WO，Ａ１）
特開昭５７－１７２９２５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１５３２９５（ＪＰ，Ａ）
Polymer Chemistry，２０１３年，4，1700-1707
Journal of Organometallic Chemistry，２００１年，625，160-172
Proceedings of ECSOC-4,Sept.1-30,1999 and 2000，２０００年，Meeting Date 1999-2000，［Ａ００８０］
Polymer International，１９９１年，25，1-6
日本接着学会誌，２００９年，45,6，236-241
シランカップリング剤，東レ・ダウコーニング株式会社，２００８年１０月，1-20

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｆ　　７／１８
Ｃ０７Ｂ　６１／００
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）
ＣＡＳＲＥＡＣＴ（ＳＴＮ）